

University of Groningen

Orientational transitions in block-copolymer melts under shear flow

Morozov, Alexander Nicolaevitch

IMPORTANT NOTE: You are advised to consult the publisher's version (publisher's PDF) if you wish to cite from it. Please check the document version below.

Document Version

Publisher's PDF, also known as Version of record

Publication date:

2002

[Link to publication in University of Groningen/UMCG research database](#)

Citation for published version (APA):

Morozov, A. N. (2002). *Orientational transitions in block-copolymer melts under shear flow: a theoretical study*. [Thesis fully internal (DIV), University of Groningen]. [S.n.].

Copyright

Other than for strictly personal use, it is not permitted to download or to forward/distribute the text or part of it without the consent of the author(s) and/or copyright holder(s), unless the work is under an open content license (like Creative Commons).

The publication may also be distributed here under the terms of Article 25fa of the Dutch Copyright Act, indicated by the "Taverne" license. More information can be found on the University of Groningen website: <https://www.rug.nl/library/open-access/self-archiving-pure/taverne-amendment>.

Take-down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Downloaded from the University of Groningen/UMCG research database (Pure): <http://www.rug.nl/research/portal>. For technical reasons the number of authors shown on this cover page is limited to 10 maximum.

Samenvatting

Dit proefschrift presenteert een theorie die de verandering beschrijft van orientaties van block-copolymeer mesofases ten gevolge van een aangelegd afschuifveld. Het doel van dit werk is de volgende vragen te beantwoorden:

- Hoe hangt de orde-wanorde overgangs temperatuur af van de stromingsparameters (afschuifsnelheid of amplitude en frequentie) en moleculaire structuur ?
- Welke fysische mechanismen zijn verantwoordelijk voor dit gedrag ?
- Welke orientatie van de geordende fase (lamellair of hexagonaal) is stabiel voor gegeven stromingsparameters en moleculaire structuur ?
- Wat is het mechanisme achter deze selectie ?

Om deze vragen te beantwoorden gebruiken we een aangepaste versie van de theorie van Fredrickson. In het gehele proefschrift nemen we aan dat het systeem zich dichtbij de orde-wanorde overgangstemperatuur bevindt. Dit correspondeert met het zwakke fasescheiding. In dit deze situatie is de geordende micro structuur niet goed ontwikkeld en deze kan, in principe, worden gezien als een superpositie van thermische fluctuaties. We stellen voor dat de orientatie overgang het gevolg is van de wisselwerking tussen afschuifveld en deze bijna-kritieke fluctuaties.

In Hoofdstuk 1 geven we een overzicht van het bestaande werk over het fase gedrag van een AB block-copolymeer smelt in evenwicht. Dit is belangrijk voor de achtergrond van de dynamische theorie voor niet-evenwichts systemen, die later in dit proefschrift wordt ontwikkeld. Allereerst beschouwen we de de gemiddelde-veld theorie van Leibler voor diblock-copolymeren. Daarna generaliseren we deze theorie voor AB block-copolymeren met willekeurige topologie. Ter illustratie berekenen we de fase-diagrammen voor hoog-vertakte ketens en ring-copolymeren. Tenslotte presenteren we de fluctuatie theorie van Fredrickson en Helfand.

In Hoofdstuk 2 formuleren we een theorie om de orientatie-overgangen te beschrijven. We bestuderen de lamellaire fase, waarvoor we het model van Fredrickson gebruiken ter bepaling van de relatieve stabiliteit van de loodrechte en parallelle orientaties ten gevolge van stationaire afschuifveld. In dit proefschrift wordt de transversale orientatie buiten beschouwing gelaten. Aanvullend op Fredricksons resultaten vinden we de positie van de parallel-loodrecht crossover en beschouwen we de vroege stadia van microfasescheiding. Op deze wijze kunnen we bijna alle eigenschappen van de experimentele fase-diagrammen reproduceren.

Hoofdstuk 3 bevat soortgelijke berekeningen voor de hexagonale fase. Daarnaast behandelen we enkele belangrijke interne symmetriën van ons model. Wederom wordt het experimentele fase-diagram gereproduceerd.

In Hoofdstuk 4 bestuderen we de invloed van moleculaire structuur op het orientatie gedrag. We laten zien dat de in Hoofdstuk 2 en 3 gevonden fase-diagrammen voor diblock- copolymeren niet noodzakelijk hetzelfde zijn voor polymeren met andere topologiën (triblocks, sterren, etc.). We vinden een parameter die deze “fase-diagram selectie” bepaald.

In Hoofdstuk 5 stellen we voor dat de C-overgang (het wederom verschijnen van de parallelle orientatie bij erg hoge afschuifsnelheid) geen interne eigenschap van het smelt is, maar dat deze wordt veroorzaakt door een voorkeurs-interactie van de wand van de afschuif-cel met een van de componenten van het smelt. Uitgaande van deze veronderstelling vinden we een fase-diagram dat niet de C-overgang bevat. Wel vinden we bijzonder gedrag dat voorheen ten onrechte als een C-overgang is geïnterpreteerd.

In Hoofdstuk 6 beschouwen we een oscillerende afschuifveld. We laten zien dat het orientatie gedrag afhangt van de temperatuur, de amplitude A en de frequentie ω van de stroming. In sommige gebieden van het fase-diagram komen de amplitude en de frequentie als een parameter, $A\omega$, voor in de vergelijkingen. In dat geval gedraagt de $\perp \rightarrow \parallel$ overgangs-lijn zich als $A_{tr} \sim \omega^{-1}$, overeenkomstig het experiment van Leist *et. al.*

Tenslotte geven we de fysische interpretatie van het verschijnsel in het Hoofdstuk “Discussion and Conclusion”. In onze visie bestaan de orientatie-overgangen doordat de kritieke fluctuaties geneigd zijn in dezelfde richting te liggen. De aanwezigheid van afschuifveld maakt het spektrum van fluctuaties anisotroop. We beschrijven hoe een anisotrope fluctuatie- dichtheid een bepaalde orientatie kan stabiliseren, en hoe deze de orde-wanorde overgangstemperatuur beïnvloedt.